

534554

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 6 月 3 日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/046827 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 1/14 (KOZEKI, Takashi) [JP/JP]; 〒740-0061 山口県 玖珂郡 和木町和木 6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP). 中川 広秋 (NAKAGAWA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒740-0061 山口県 玖珂郡 和木町和木 6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014413
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 13 日 (13.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, SG, US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (30) 優先権データ:
特願 2002-332933
2002 年 11 月 15 日 (15.11.2002) JP 規則 4.17 に規定する申立て:
— US のみのための発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河関 孝志 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PELLICLE WITH SMALL GAS PRODUCTION AMOUNT

(54) 発明の名称: ガス発生量の少ないペリクル

(57) Abstract: A pellicle which can prevent the formation of foreign-matter deposits on a photo-mask during laser beam irradiation or laser storage and keep a high pattern accuracy for an extended period of time even when an exposure is made using a KrF or ArF excimer laser beam by removing deposit-causing materials from the pellicle itself in advance. During a pellicle producing process, a component member used or a completed product is heated or placed under pressure to thereby remove in advance substances produced from the component member used or the completed product.

(57) 要約: 析出物生成の原因物質をペリクル自体からあらかじめ排除することで、KrF又はArFエキシマレーザ光を用いた露光をおこなっても、レーザ光照射時、及び保管中にフォトマスク上に異物の析出物の形成を防ぎ、正確なパターン精度を長期間維持することが可能なペリクルを提供する。ペリクル製造工程において、使用する構成部材、又は完成品を加熱又は減圧下等に置くことにより、使用する構成部材、又は完成品から発生する物質を、あらかじめ除去することである。

WO 2004/046827 A1

明細書

ガス発生量の少ないペリクル

5

技術分野

本発明は、I C、L S I 等の半導体素子や液晶表示素子等のパターンニング用のフォトリソグラフィ工程における、フォトマスク防護用に使用するペリクルに関するものである。

10

背景技術

15

20

フォトリソグラフィ工程では、ガラス板表面に回路パターンを形成したフォトマスクやフォトマスクを使用し、レジストを塗布したシリコンウェファー上にその回路パターンを露光することにより転写する作業が行われる。この工程では、フォトマスク上の回路パターンに塵埃等の異物が付着した状態で露光が行われると、ウェファー上にも上記異物が転写されて不良製品のウェファーとなってしまう。特に露光をステッパーで行う場合には、ウェファー上に成形される全てのチップが不良となる可能性が高くなり、フォトマスクの回路パターンへの異物の付着は大きな問題であった。

25

このような問題を解決するために、フォトマスク上にペリクルを装着して、ペリクルを通して露光が行われている。この方法を用いると、フォトマスクの回路パターン上に、異物の侵入を防ぐことができ、仮にペリクル膜上に異物が付着するようなことがあったとしても、ウェファー上には転写されず、半導体素子等の製造時の歩留まりが向上する。

しかしながら、ペリクルを貼付して長期間の露光をおこなうと、g 線（436nm）、i 線（365nm）の光源を使用する場合にはフォトマスク上に発生しない異物が、回路線幅の微細化に伴う露光光源の短波

長化（K r F レーザを用いる露光では 2 4 8 n m、A r F レーザを用いる場合には 1 9 3 n m）の影響で、ペリクルーフォトマスク空間内、又はフォトマスクパターン上に析出物が生じることが認められた。この原因としては、フォトマスク洗浄時に使用される硫酸がフォトマスク表面上に残留し、この硫酸が大気中あるいはペリクル部材中に存在するアンモニアと反応し、異物となってフォトマスク上に析出することが考えられた。しかも、この析出反応は、露光光源が短波長となるにつれて促進されていたので、ペリクルに使用される材料からアンモニアを除去する方策が採られた。さらに、フォトマスク上の残硫酸濃度を極力低下させたり、ケースから亜硫酸ガス発生の低減等の対策が実施されたことにより、主に硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム等の無機系物質の析出抑制に効果を上げることができた。

またこれと同時に、有機系物質に関しても対策を講じられた。これは昇華性を有する物質、例えば、2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ナフタレン、2，6-ジ-tert-ブチルフェノール、2，4-ジ-tert-ブチルフェノール、安息香酸等を含まない材料をあらかじめ選定することで、これらの物質がフォトマスク上に析出することが防止されている（特開昭 6 3 - 6 4 0 4 8）

ところが最近、上記の対策を講じたペリクル、フォトマスクの組合せでも、露光中あるいは露光後に異物が発生する問題が発生した。

これらの物質は、従来から行われている残硫酸濃度の低減、亜硫酸ガスの発生防止などにより無機系化合物を低減させること、あるいは昇華性を有する有機化合物を含まない材料を使用することにより、使用する材料中から除去する異物発生対策では解決することができなかった。

本発明の課題は、析出物生成の原因となる物質をペリクル自体からあらかじめ排除することで、K r F エキシマレーザ光又はA r F エキシマレーザ光を用いた露光をおこなっても、レーザ光照射時、及び保管（ペリクルをフォトマスクに貼り付けた状態で次の使用時までケースに入れて収納しておくこと）時にフォトマスク上に異物の析出物の形成が無く、

正確なパターン精度を長期間維持することが可能なペリクル、およびその製造方法を提供することである。

本発明の課題は、析出物生成の原因物質をペリクル自体からあらかじめ排除することで、K_rFエキシマレーザ光又はA_rFエキシマレーザ光を用いた露光をおこなっても、レーザ光照射時、及び保管中にフォトマスク上に異物の析出物の形成が無く、正確なパターン精度を長期間維持することが可能なペリクル、およびその製造方法を提供することである。

10

発明の開示

発明者らは、上記の問題点を解決するために、問題となった異物を分析したところ、意外なことにエステル基、脂肪族基、炭化水素基等を含む揮発性の有機化合物であることを見出し、本発明に至った。今回異物の原因として確認された有機化合物は、従来は異物発生源としては特定されていなかったものである。

本発明は、ペリクルから発生する有機化合物成分を、24hr、室温（26℃）で100ml/minの窒素気流で捕捉し、2,6-ジフェニル-*p*-フェニレンオキサイド系のポラスポリマービーズ吸着剤により吸着し、260℃×15分加熱して熱脱着させ発生したガスを分析したときに検出される揮発性有機化合物の全重量が、ペリクル重量に対して0.5ppm以下であるペリクルを提供する。

また、ペリクルから発生する有機化合物成分を、24hr、室温（26℃）で100ml/minの窒素気流で捕捉し、2,6-ジフェニル-*p*-フェニレンオキサイド系のポラスポリマービーズ吸着剤により吸着し、260℃×15分加熱して熱脱着させ発生したガスを分析したときに検出される揮発性有機化合物の全重量が、ペリクル重量に対して0.5ppm以下であるペリクルの製造方法であって、ペリクルを揮発性有機化合物を除去する工程を経ることを特徴とする該ペリクルの製造

方法を提供する。

ここで、ペリクルを製造するために用いられる部材から、揮発性有機化合物を除去する工程を経て製造することは好ましい態様の1つである。

さらに、本発明は、ペリクルから発生する有機化合物成分を、24 h
5 r、室温（26℃）で100 ml/minの窒素気流で捕捉し、2, 6-
ジフェニルー-p-フェニレンオキサイド系のポラスポリマービーズ
吸着剤により吸着し、260℃×15分加熱して熱脱着させ発生したガ
スを分析したときに検出される揮発性有機化合物の全重量が、ペリクル
重量に対して0.5 ppm以下であるペリクルが、フォトマスクに装着
10 されているペリクルつきフォトマスクを提供する。

また、本発明は、ペリクルから発生する有機化合物成分を、24 h r、
室温（26℃）で100 ml/minの窒素気流で捕捉し、2, 6-ジ
フェニルー-p-フェニレンオキサイド系のポラスポリマービーズ吸着
剤により吸着し、260℃×15分加熱して熱脱着させ発生したガスを
15 分析したときに検出される揮発性有機化合物の全重量が、ペリクル重量
に対して0.5 ppm以下であるペリクルが装着された状態のフォトマ
スクを用いる半導体素子の製造方法を提供する。

本発明は、ペリクルから発生する有機化合物成分を、24 h r、室温
（26℃）で100 ml/minの窒素気流で捕捉し、2, 6-ジフェ
20 ニルー-p-フェニレンオキサイド系のポラスポリマービーズ吸着剤に
より吸着し、260℃×15分加熱して熱脱着させ発生したガスを分析
したときに検出される揮発性有機化合物の全重量が、ペリクル重量に
対して0.5 ppm以下であるペリクルの使用方法であって、半導体素子
の製造工程において防塵のために用いられる該ペリクルの使用方法を提
25 供する。

発明を実施するための最良の形態

[ペリクル]

本発明のペリクルとは、従来公知のペリクル、例えば、アルミニウム等の金属から成るペリクル枠の一方の端部に接着剤を介してペリクル膜を張架し、他方の端部に粘着剤を塗布してフォトマスクに固定して使用するものである。ペリクル枠の内側には、公知の異物を固定化できる粘着剤が塗布されている場合がある。また、ペリクルを製造後、使用するまでの間において、粘着剤が塗布された面にライナーが付されている。

[ペリクルの製造方法]

本発明において、KrF又はArFエキシマレーザ光を用いた露光をおこなっても、レーザ光照射時及び保管中にフォトマスク上に異物の析出物の形成を防ぎ、正確なパターン精度を長期間維持することが可能なペリクルを提供するためには、ペリクルから発生する揮発性有機化合物をあらかじめ除去した部材を用いて製造してもよいし、ペリクルを組み立て後に揮発性有機化合物成分を除去することによりペリクルを製造してもよい。

たとえば、ペリクルの製造においては枠の内側に異物を除去するために内壁塗布剤と言われる材料が塗布される。その後フォトマスクと密着させるために、枠の下側にフォトマスク粘着剤を塗布し、ライナーを貼り付けた後、膜を貼り付けるための接着剤をペリクル枠の上側へ塗布し、膜を貼り付け、通常はペリクル保管用のケースに収納される。これらの一連の製造工程において、揮発性有機化合物成分の除去は、ペリクルを製造する前の段階で各部材ごとに除去する処理を行っても良いが、製造後において、ペリクル、ケースごとにおこなっても良い。

[捕集される有機化合物]

本発明において、ペリクルに含まれている揮発性有機化合物成分とは、ペリクルに使用する、フォトマスク粘着剤、膜接着剤、内壁塗布剤中に微量に含まれているか、あるいは何らかの原因で生成する物質であって、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素化合物、芳香族炭化水素であり、ケトン、エステル、カルボン酸などの官能基を有している場合がある。例えば、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素系化合物としては、ノナン、デ

カン、ウンデカン、1-ペンテン、2-メチルオクタン、4-メチルオクタン、ウンデセン、シクロオクタン、ドデセン、2-メチル-1-ウンデセン、ドデカン、テトラデカン、ペンタデカン、オクタデカン等があげられる。ケトン系化合物としてはアセトン、メチルエチルケトン、
5 シクロヘキサノン、2-メチル-3-ヘプタノン、2-ヘプタノン等があげられる。エステル系化合物としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、n-ブチルアセテート、メチルメタクリレート、等があげられる。アルコール類としては、イソプロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等があげられる。芳香
10 族系化合物としてはトルエン、m-キシレン、p-キシレン、安息香酸、クメン等が挙げられる。

[揮発性有機化合物成分の除去]

本発明において、ペリクルから発生する揮発性有機化合物成分の濃度を減少させるためには、ペリクル又はペリクルの材料を、ガスの流通下
15 に置き加熱しおよび／または減圧環境下に置く方法で行われる。

本発明において、ガスの流通下に置く場合に使用するガスは、特に限定する物ではないが、窒素、エアー、ヘリウム、アルゴン等がある。

本発明において、ガスの流速は特に限定するものではないが、好ましくは1 ml/minから1000 ml/minのものが用いられる。これは、ガスの流量が少なすぎると、揮発性有機化合物成分の除去に時間
20 がかかりすぎ、流量が多すぎると、ペリクルに異物が付着するためである。

本発明において、加熱する方法には、ペリクル、またはペリクルの各材料に光を照射する方法、直接温度を加える方法、超音波の様な振動を与える方法、圧力を加える方法等熱エネルギーへと変換される手段であ
25 れば特に制限されるものではない。このうち、光を照射する方法や、直接温度を加える方法が好ましく用いられる。これによりペリクルに含まれている揮発性有機化合物成分の濃度を減少させることが可能となる。

ここで、内壁塗布剤や、枠の下側塗布するフォトマスク粘着剤は、そ

れ自身、揮発性物質が発生する原因となると考えられるので、異物を除去する処理を行う必要がある。その場合、材料をその分解温度以下の温度まで加熱することは異物除去にとっては有効である。通常は100℃～200℃で加熱することが好ましく、さらに好ましくは140～180℃で加熱される。また、この時窒素気流中で行うことは、材料の酸化を防止するのみならず、揮発性物質の除去には効率的である。さらに、減圧にして揮発性有機化合物を除去することは、処理温度の低減、処理時間の短縮の面から好ましい。通常は0.001～55000Paで実施されるが好ましくは45000Pa以下、さらに好ましくは35000Pa以下で行うのが好ましい。またこれらの処理は、内壁塗布剤、フォトリソグレイム粘着剤が複数の物質から構成される物である場合には、揮発性有機化合物を含む構成物を加熱、減圧して揮発性有機化合物を除去した後、内壁塗布剤、フォトリソグレイム粘着剤を製造しても良いし、フォトリソグレイム粘着剤を製造した後に揮発性有機化合物を除去しても良い。

完成したペリクルから揮発性有機化合物を除去するには、完成したペリクルの品質に影響を与えない温度で行う必要があり、結果として、加熱温度が制限されることになる。通常は、40～100℃に加熱して処理されるが、温度を上げすぎると、ペリクル膜が変形し、回路パターン作成の障害が生じたり、また内壁塗布剤、フォトリソグレイム粘着剤が変形し、フォトリソグレイムに貼り付けた際完全に貼り付かず、防塵機能に障害となる場合がある。この場合、ペリクル各構成物から揮発性有機物を除去する際に加熱した温度まで上げることができないため、加熱する時間を調整する必要がある。

本発明において、ペリクルの各部材を加熱する温度は、40℃から200℃で、より好ましくは40℃～180℃あることが好ましい。さらにペリクルの状態で加熱する温度は、40～100℃が好ましい。

本発明において、減圧環境下とは公知の真空ポンプを使用してなされるものであり、ペリクル、またはペリクルの各材料を減圧環境下におくことにより、揮発性有機化合物成分の濃度を減少させることが可能とな

る。

本発明において、ペリクルの材料（フォトマスク粘着剤、膜接着剤、内壁塗布剤）中に含まれる、揮発性有機化合物成分の濃度を減少させる方法としては、上記で述べた以外の方法としては、再沈精製すること
5 有効である。

本発明において、揮発性有機化合物成分の濃度を測定する方法は、ガスクロマトグラフィー（GC）分析にておこなう。例えばガス発生量の少ないペリクルやペリクルを構成する部材から発生するガスの測定方法としては、ペリクルをガラス製の容器に入れ、一定温度に保ちながら容
10 器内に一定時間ガスを流し、容器から出できたガスを、捕集管で集め、その物質量をGC分析により定量する。

さらにペリクルの各材料の場合は、サーマルリソープションコールドトラップ（TC T-GC）法により分析することができる。これは、ある重量のペリクルの各材料を、加熱機能を有する装置に入れ、加熱する
15 ことで発生するガスを直接GC分析装置に注入し分析する方法である。

実施例

以下、実施例に基づき説明する。

20 （ガスの捕集方法）

ペリクル、ペリクルの部材等から発生する揮発性物質は、捕集材により捕集して分析することができる。捕集には吸着剤（2，6-ジフェニル-p-フェニレンオキサイドをベースにした弱極性のポラスポリマービーズ）を用いた。以下に用いた吸着剤の特性を下記に示す。

25 吸着剤の特性

比表面積 (Specific surface area)	3 5	m^2 / g
細孔容積 (pore volume)	2. 4	cm^3 / g
平均細孔系 (average pore size)	2 0 0	nm
密度 (Density)	0. 2 5	g / cm^3

かかる吸着剤は、商品名 T E N A X - G R、または T E N A X - T A として（G Lサイエンス社製）のものをを用いることができる。以下の実施例においては、ペリクルから発生する有機化合物成分を、24 h r、室温（26℃）で100 ml/minの窒素気流を3 ml 充填した捕集管（J H S - 100A 用捕集管）に通過させ、サンプルとした。

サンプルの G C 装置への導入は、ヘッドスペースサンプラー（J H S - 100 A（日本分析工業（製））を用い、捕集管を260℃×15 min 加熱して熱脱着させ発生したガスを G C / M S 法により分析した。G C / M S 法の分析条件を表1に示した。

表1 GC/MS分析条件

装置	JMS SX102A 日本電子製
データ処理	MS-MP7000 日本電子製
GC	HP5890
キャリアーガス	ヘリウム 15ml/min
カラム	CP-sil-5CB 30m×0.25mmID
カラム温度	40~280℃ 昇温速度6℃/min
イオン化方式	EI
イオン化エネルギー	70eV
イオン化電流	300 μ A
イオン加速電圧	6KV
イオン源温度	200℃
多段電子倍増管電圧	1.00KV
走査速度	0.5sec/scan
走査間隔	0.7sec

（実施例1）

使用したオーブンは、異物がペリクルに付着することを防ぐためにクリーン度100とした。ペリクルの完成品（17.1341 g）を50℃に設定したオーブン中に、大気圧下で24 h r、フォトマスク粘着剤からの揮発性有機化合物が最も除去できると考えられるライナーを剥がした状態で静置した。次にペリクルを、ガラス製チャンバー（24 cm×24 cm×8 cm）に入れ、ポンベより窒素ガスを100 ml/min で流しながら、発生するガスを吸着剤（T E N A X - G R）約3 ml を

充填した捕集管に通過させ、有機物を吸着剤にて濃縮しサンプリングした。このサンプリングは、室温（26℃）、24hrおこなった。捕集管でサンプリングしたものを260℃、15min加熱し、捕集物を熱脱着させ、発生したガスをGC/MSで分析した。分析結果を表に示した。ここに示してある数値は、絶対検量線法（トルエンを標準物質）により求められた各化合物の重量を、ペリクル1枚あたりの重量で割って算出したものである。結果を表2に示す。

ペリクルを加熱した結果、分析結果（後述の比較例1参照）より明らかなように、検出された化合物すべてにおいて減少しており、合計では処理前の約1/5になっている。これにより、加熱によってペリクルから発生する物質が減少していることがわかった。

次に、加熱済みペリクルをフォトマスクに貼り付け、50℃のオープンに3hr静置し、異物発生確認用のサンプルとした。その後ArFエキシマレーザ光を両サンプルに照射した。照射条件は、発信周波数500Hz、エネルギー密度1mJ/cm²/pulseで、2000J/cm²まで照射した。その結果、加熱済みペリクルとを貼り付けたフォトマスク上及びペリクル膜には異物の析出は見られなかった。結果を表3に示す。

（比較例1）

実施例で、オープン中で12時間処理した以外は同様な処理を行った。これによって得られたペリクルのガス発生量について、表2に示した。

このようにして得られたペリクルを実施例1と同様にフォトマスクを貼り付け、ArFエキシマレーザ光を照射すると、ペリクル膜のレーザ光照射部が白く変色し、フォトマスク上に、直径0.2μm程度の異物の析出が確認された。結果を表3に示す。

（実施例2） ペリクルフレームをフォトマスクに貼り付けるためのフォトマスク粘着剤を、200℃まで加熱し、35000Paの減圧環境下で4hr加熱処理し、あらかじめフォトマスク粘着剤から発生する物質を減少させた。このフォトマスク粘着剤から発生する物質量をTC

T-GC法により測定した。フォトマスク粘着剤20mgに、100℃の温度を3分間かけ、そこから発生するガスの量を測定した。その結果、未処理のフォトマスク粘着剤と比較して約1/8にまで発生するガス量は減少していた。

- 5 次に内壁塗布剤をアセトンに20wt%になるように溶かしてナス型フラスコに入れた。その後、5000Pa、120℃の状態に6hr放置し、あらかじめ内壁塗布剤から発生する物質を減少させた。この内壁塗布剤から発生する物質をTCT-GC法により測定した。内壁塗布剤20mgに、100℃の温度を3分間かけ、そこから発生するガスの
- 10 量を測定した。その結果、未処理の内壁塗布剤と比較して約1/5にまで発生するガス量は減少していた。

- このフォトマスク粘着剤、及び内壁塗布剤を用いてペリクルを製造した。そして実施例1と同様にフォトマスクに貼り付け、50℃のオープンに3hr静置し、異物発生確認用のサンプルとした。このサンプルに
- 15 実施例1と同様にArFレーザを照射した。その結果、100、1000、2000、5000、10000、20000J/cm²照射後に観察したが、いずれの場合においても、ペリクル膜及びフォトマスク上に異物の発生は観られなかった。

(比較例2)

- 20 未処理のフォトマスク粘着剤を用いてペリクルを製造した。そして実施例1と同様にフォトマスクに貼り付け、50℃のオープンに3hr静置し、異物発生確認用のサンプルとした。このサンプルに実施例1と同様にArFレーザを照射した。その結果、100J/cm²照射後に観察したところ、ペリクル膜及びフォトマスク上、及びペリクル膜とフ
- 25 オトマスクの間に異物が発生しており、異物検査機で確認したところ2305個の異物が確認された。

(比較例3)

ペリクルを室温(約25℃)で長期間(約1年程度)放置しておいた場合の結果を表に示す。

結果的に、C₅H₁₀、メチルアクリレート、ブタノールは各0.01 ppm以下までに減少していたが、他の揮発性有機化合物成分の量は殆ど変化はなかった。

表2 ペリクルからの揮発性有機化合物成分分析結果 単位:ppm

化合物名	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
C ₅ H ₁₀	0.01	0.01	0.06	0.01以下
メチルアクリレート	0.04	0.12	0.22	0.01以下
ブタノール	0.01以下	0.01	0.02	0.01以下
C ₈ H ₁₆	0.02	0.05	0.13	0.11
C ₉ H ₂₀	0.02	0.05	0.09	0.08
C ₉ H ₂₀	0.01以下	0.01	0.01以下	0.01以下
C ₉ H ₂₀	0.01以下	0.01	0.02	0.02
C ₃ アルキルベンゼン	0.01以下	0.01	0.01	0.01
C ₁₀ H ₂₂	0.01以下	0.01以下	0.01	0.01
C ₁₁ H ₂₄	0.01以下	0.01以下	0.01	0.01
C ₁₁ H ₂₄	0.01以下	0.01以下	0.01	0.01
C ₁₁ H ₂₄	0.01以下	0.02	0.04	0.04
C ₁₁ H ₂₂	0.01以下	0.02	0.02	0.02
安息香酸メチル	0.01以下	0.01	0.02	0.02
C ₁₂ H ₂₆	0.01	0.04	0.08	0.06
C ₁₂ H ₂₆	0.01以下	0.01	0.02	0.02
C ₁₅ H ₃₂	0.01以下	0.01	0.03	0.03
C ₁₇ H ₃₆	0.01以下	0.01以下	0.01	0.02
C ₁₈ H ₃₈	0.01	0.01	0.04	0.03
C ₂₁ H ₄₄	0.01以下	0.02	0.02	0.02
MW182脂肪族環状化合物	0.01以下	0.05	0.08	0.09
不明成分	0.004	0.01	0.02	0.02
不明成分	0.01	0.03	0.02	0.02
不明成分	0.01	0.02	0.04	0.03
合計	0.29以下	0.56以下	1.03以下	0.71

表3 異物発生確認結果

実施例1	比較例1	比較例2
発生せず	発生せず	0.2 μ m程度の異物が多数発生

5

産業上の利用可能性

本発明のペリクルを使用すれば、K r F又はA r Fエキシマレーザー光を用いた露光をおこなっても、レーザー光照射時、及び保管中にフォトマスク上に異物の析出物の形成を防ぎ、正確なパターン精度を長期間維持

10 することができ、産業上利用上重要な意義を有する。

請求の範囲

1. ペリクルから発生する有機化合物成分を、24 h r、室温(26℃)で100 ml/minの窒素気流で捕捉し、2, 6-ジフェニルー p-
5 フェニレンオキサイド系のポーラスポリマービーズ吸着剤により吸着し、260℃×15分加熱して熱脱着させ発生したガスを分析したときに検出される揮発性有機化合物の全重量が、ペリクル重量に対して0.5 ppm以下であるペリクル。
2. ペリクルから発生する有機化合物成分を、24 h r、室温(26℃)
10 で100 ml/minの窒素気流で捕捉し、2, 6-ジフェニルー p-フェニレンオキサイド系のポーラスポリマービーズ吸着剤により吸着し、260℃×15分加熱して熱脱着させ発生したガスを分析したときに検出される揮発性有機化合物の全重量が、ペリクル重量に対して0.5 ppm以下であるペリクルの製造方法であって、ペリクルを揮発性有機化
15 合物を除去する工程を経ることを特徴とする該ペリクルの製造方法。
3. ペリクルを製造するために用いられる部材から、揮発性有機化合物を除去する工程を経ることを特徴とする請求項2に記載のペリクルの製造方法。
4. ペリクルから発生する有機化合物成分を、24 h r、室温(26℃)
20 で100 ml/minの窒素気流で捕捉し、2, 6-ジフェニルー p-フェニレンオキサイド系のポーラスポリマービーズ吸着剤により吸着し、260℃×15分加熱して熱脱着させ発生したガスを分析したときに検出される揮発性有機化合物の全重量が、ペリクル重量に対して0.5 ppm以下であるペリクルが、フォトマスクに装着されているペリクルつ
25 きフォトマスク。
5. ペリクルから発生する有機化合物成分を、24 h r、室温(26℃)で100 ml/minの窒素気流で捕捉し、2, 6-ジフェニルー p-フェニレンオキサイド系のポーラスポリマービーズ吸着剤により吸着し、260℃×15分加熱して熱脱着させ発生したガスを分析したときに検

出される揮発性有機化合物の全重量が、ペリクル重量に対して0.5 ppm以下であるペリクルが装着された状態のフォトマスクを用いる半導体素子の製造方法。

6. ペリクルから発生する有機化合物成分を、24 hr、室温(26℃)で100 ml/minの窒素気流で捕捉し、2,6-ジフェニル-p-フェニレンオキサイド系のポラスポリマービーズ吸着剤により吸着し、260℃×15分加熱して熱脱着させ発生したガスを分析したときに検出される揮発性有機化合物の全重量が、ペリクル重量に対して0.5 ppm以下であるペリクルの使用方法であって、半導体素子の製造工程において防塵のために用いられる該ペリクルの使用方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F1/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-147518 A (Asahi Kasei Corp.), 29 May, 2001 (29.05.01), Par. Nos. [0004], [0005], [0008], [0012] (Family: none)	1-6.
A	JP 2001-109134 A (Asahi Kasei Corp.), 20 April, 2001 (20.04.01), Par. Nos. [0005], [0006] (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 February, 2004 (13.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F1/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F1/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-147518 A (旭化成株式会社) 2001. 05. 29 【0004】 【0005】 【0008】 【0012】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-109134 A (旭化成株式会社) 2001. 04. 20 【0005】 【0006】 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 昌哉

2M

3011

電話番号 03-3581-1101 内線 3274